

УДК 543.422.8

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА ЛАЗУРИТОВ

*Л.Ф.Суворова, А.Н.Сапожников, Ю.Д.Бобров
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
664033, Иркутск, Фаворского, 1 А
lsuvor@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 6 сентября 2002 г.

Предложена методика количественного рентгеноспектрального микроанализа разрушающихся под воздействием электронного зонда минералов группы содалита. Выбраны условия возбуждения и регистрации аналитических линий, позволяющие минимизировать влияние температурного воздействия электронного зонда на аналитический сигнал. Оценка метрологических характеристик методики показала, что она позволяет получать на рентгеноспектральных микроанализаторах информацию о химическом составе лазуритов с требуемой для минералогических и кристаллохимических исследований точностью.

Суворова Людмила Филипповна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный микроанализ геологических объектов, исследование редких и новых минералов.

Автор 96 научных публикаций, в том числе 2 монографий.

Сапожников Анатолий Николаевич – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноструктурный анализ, минералогия, кристаллография, кристаллохимия.

Автор 85 научных публикаций, в том числе 2 монографий.

Бобров Юрий Дмитриевич - кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: автоматизированный рентгеноспектральный микроанализ и его применение для исследования материалов.

Автор более 30 научных публикаций.

Особый интерес к кристаллохимическому исследованию минералов группы содалита связан, в частности, с тем, что наряду с брегговскими рефлексами от кубической подрешетки, дифракционные спектры этих минералов содержат сверхструктурные рефлексы (сателлиты), свидетельствующие о модуляции кристаллической структуры. Лазуриты отличаются особым многообразием структурных модуляций соразмерного и несоизмерного характера. Если соразмерные модулированные структуры могут быть

описаны в терминах классического кристалла, то несоизмерные являются фактически аperiодическими структурами, т. е. псевдо(квази)кристаллами. Закономерные нарушения трансляционной периодичности структуры кристаллов, характерные для модулированных фаз, представляют особый интерес при изучении корреляций между условиями образования, строением и свойствами твердого тела. Кристаллические вещества обнаруживают уникальные физические свойства в модулированном состоянии. В последние

годы активно исследуются несоразмерно модулированные фазы сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков. Модулированные состояния обнаружены и у высокотемпературных сверхпроводников. Исследуются своеобразные механизмы переноса зарядов в модулированных фазах суперионных проводников и полупроводников. Содалитовые минералы в силу относительной простоты их средних структур и составов могут оказаться хорошими модельными объектами для исследования модулированного состояния вещества.

С другой стороны, минералы группы содалита – содалит, нозеан, гаюин и лазурит – близки по химическому составу, свойствам и условиям образования, имеют близкие средние структуры, однако не образуют друг с другом непрерывных изоморфных рядов. В отличие от практически стехиометричного содалита $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$, лазуриты $(\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_{1.5-2.0}n\text{H}_2\text{O}$ характеризуются дефектами структуры и нестехиометричностью состава. Аналитические химические данные по минералам этой группы получают с помощью различных методов [1-3], однако для лазуритов наиболее предпочтительным является метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Лазурит обычно образует мелкозернистую (до 1 мм), часто микрозернистую, почти неразличимую невооруженным глазом вкрапленность в полиминеральной породе, в которой лазурит – лишь одна из составных частей, и выделить его для анализа методами «мокрой» химии практически невозможно. Эти особенности лазурита послужили стимулом для выполнения настоящей работы.

Использование РСМА для изучения лазуритов, благодаря высокой локальности и сочетанию рентгеновского микроанализатора с растровым электронным микроскопом, позволяют получать информацию о химическом составе отдельных зерен минерала, их однородности. Однако встречающиеся в литературе аналитические данные по лазуритам, полученные с использованием РСМА, приведены либо без методических описаний [2], либо используемая методика не дает требуемой точности результатов определений [3].

Цель данной работы – обеспечить аналитической информацией требуемого качества минералогические и кристаллохимические исследования минералов группы содалита. Для ее достижения необходимо разработать методику количественного РСМА на основные компоненты (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , K_2O , SO_3 , Cl), метрологические характеристики которой должны соответствовать требованиям НСМ [4].

Методика разрабатывалась на микроанализаторе Superprobe-733 (JCSA-733) с использованием матобеспечения MARSHALL [5]. Основные сложности при электронно-зондовом микроанализе этих минералов связаны с малыми размерами их выделений, частичным разрушением под воздействием электронного зонда из-за присутствия воды и высоких содержаний щелочей, наличием двух форм серы – сульфидной и сульфатной, отсутствием образцов сравнения адекватного состава.

Подготовка образцов к анализу

Требуемая точность результатов РСМА может быть достигнута только при условии, что исследуемый образец имеет плоскую, тщательно отполированную поверхность. Кусочки породы или минералы заливались в эпоксидную смолу, затем образец шлифовался и тщательно полировался по методике, описанной в работе [6]. Поскольку полученные таким образом образцы являются диэлектриками, на их поверхность в вакууме напылялся проводящий слой углерода, обеспечивающий стекание электронов.

Выбор оптимальных условий выделения аналитического сигнала

Исходя из конструкции используемого микроанализатора, для разложения рентгеновского излучения в спектр использовались следующие кристаллы-анализаторы: TAP – для K_{α} -линий Na, Al, Si; PET – для K_{α} -линий K, Ca, S, Cl.

Присутствие в лазуритах значительного количества щелочей и воды (до 25 % мас.) приводит к интенсивному испарению вещества из точки, бомбардируемой электронами, и искажает аналитический сигнал, что может привести к значительным погрешностям в результатах анализа. Этот факт является основным ограничением применения РСМА для исследования минералов группы содалита. Скорость разрушения вещества зависит от ускоряющего напряжения, тока поглощенных электронов и плотности электронов, регулируемой диаметром зонда. Для выбора оптимальных условий возбуждения и регистрации аналитических линий изучены зависимости величины аналитического сигнала от времени воздействия электронного зонда на лазуриты при токе поглощенных электронов 10, 15 и 20 нА и размере зонда 1, 10, 20 мкм, ускоряющем напряжении 15 кВ (рис. 1, 2). На рис. 1, а приведены такие зависимости при обычно используемых нами для анализа силикатных минералов условиях возбуждения и регистрации аналитических линий: ускоряющем напряжении 15 кВ, токе поглощенных электронов 20 нА и времени счета импуль-

сов 20 секунд. Из графика следует, что использование точечного зонда приводит к понижению интенсивности аналитических линий щелочных элементов (K_{α} - линии Na на 40 %, K_{α} - линии Ca на 10 % отн.). Интенсивности аналитических линий остальных присутствующих в лазурите элементов Si, Al, S увеличиваются примерно на 10 % отн. При расфокусированном до 10 мкм элек-

тронном зонде (рис. 1, б) процесс разрушения лазуритов идет гораздо медленнее, однако интенсивность NaK_{α} - линии за 10 секунд воздействия зонда уменьшается на 1,5 %, а за 20 секунд – на 2,5 % отн. Для достижения большей точности необходимо увеличить диаметр зонда до 20 мкм и (или) уменьшить ток поглощенных электронов.

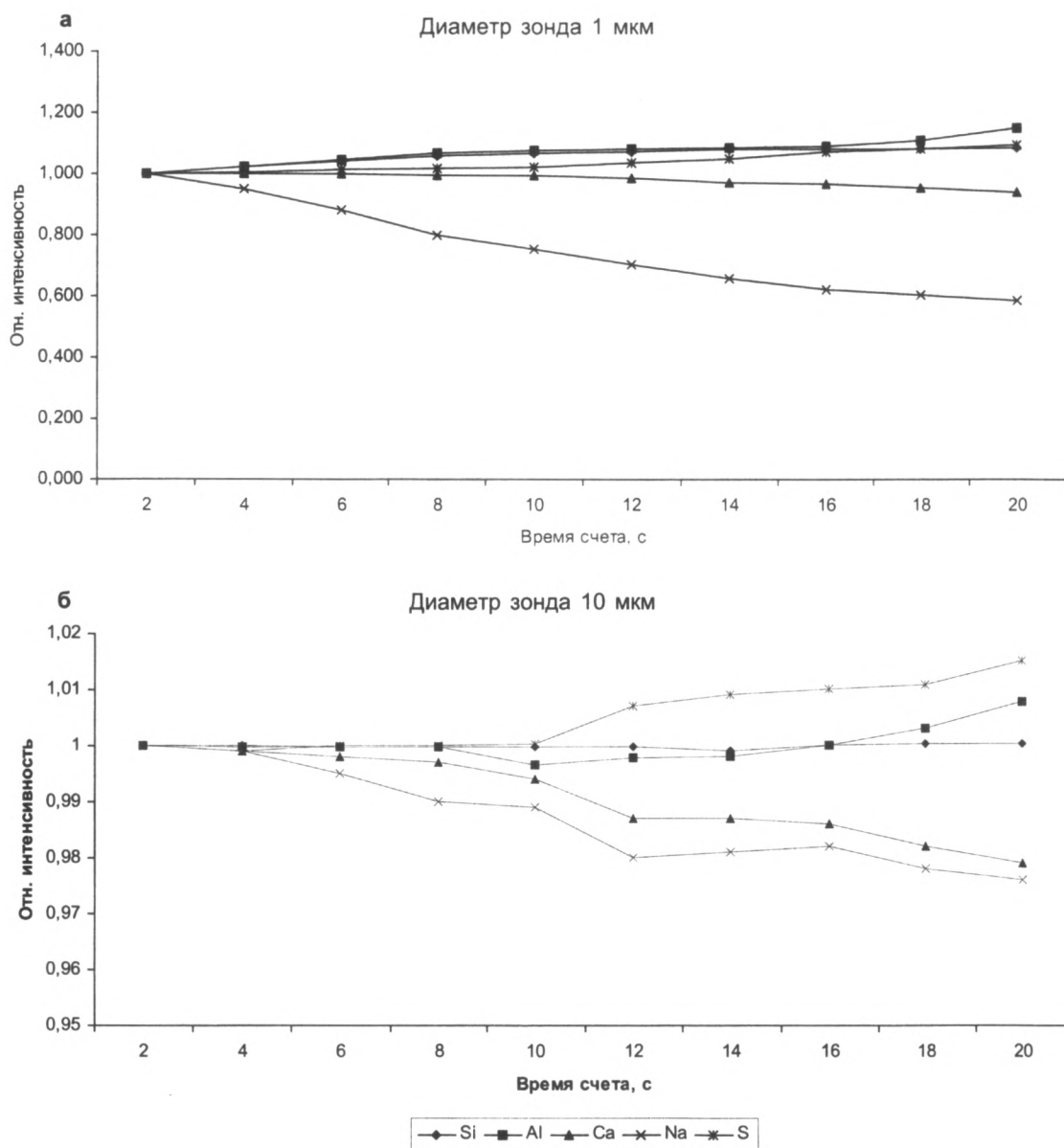


Рис.1. Зависимость интенсивности K_{α} - линий определяемых элементов от времени воздействия на лазурит электронного пучка диаметром 1 и 10 мкм (ток поглощенных электронов 20 нА, ускоряющее напряжение 15 кВ)

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности NaK_{α} - линии лазурита от времени воздействия электронного зонда диаметром 10 и 20 мкм при различных токах поглощенных электронов. Видно, что использование расфокусированного до 20 мкм пучка электронов (рис. 2, б) и сниже-

ние тока поглощенных электронов до 15 нА уменьшает погрешность определения аналитического сигнала до 1 % отн. Дальнейшее уменьшение тока поглощенных электронов не дает существенного уменьшения погрешности, но ухудшает статистику счета.

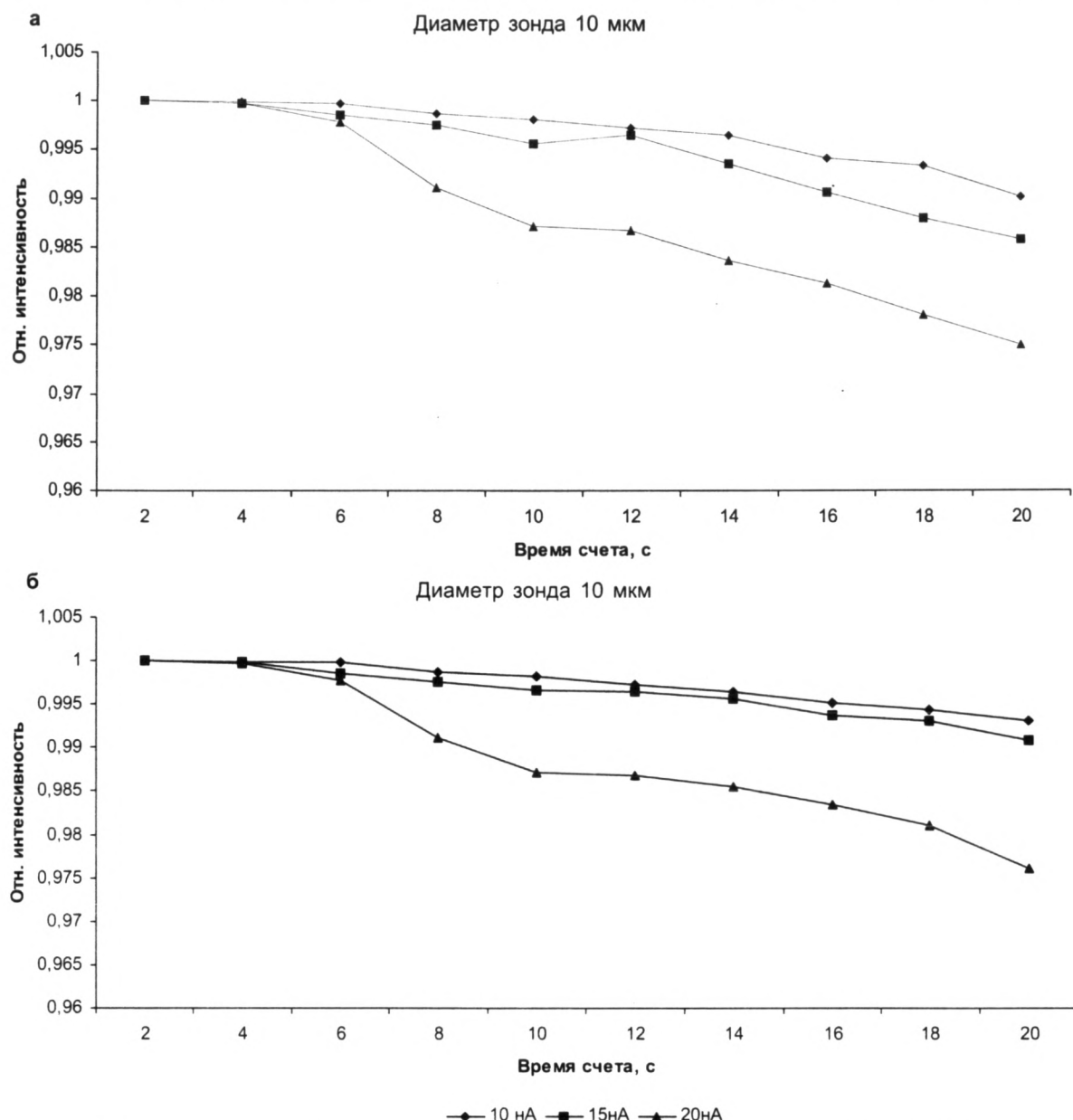


Рис.2. Зависимость интенсивности NaK_α - линии от времени воздействия на лазурит электронного пучка диаметром 10 и 20 мкм при различных токах поглощенных электронов: 10, 15 и 20 нА (ускоряющее напряжение 15 кВ)

Таким образом, эксперименты показали, что оптимальными условиями возбуждения и регистрации аналитических линий при РСМА лазуритов являются: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток поглощенных электронов 15 нА, диаметр зонда 20 мкм. Если размер исследуемого зерна не позволяет расширить зонд до 20 мкм, нужно уменьшить размер зонда до 10 мкм и снизить ток поглощенных электронов до 10 нА (рис.2.а). Время счета 20 секунд обеспечивает необходимую для расчетов стехиометрической формулы воспроизводимость измерений.

При вычислении интенсивности основных элементов фон учитывался расчетным способом по методу Бекера и Гекенкампа [7], для калия фон измерялся с обеих сторон аналитической линии.

Расчет концентраций

Матобеспечение MARSHALL позволяет использовать современные методы расчета концентраций. Исследования, проведенные в работе [8] с использованием стандартных образцов стекол, показали, что применение для учета матричных эффектов PAP-метода [9] с массовыми коэффициентами по Маренкову [10] позволяет анализировать силикатные минералы с требуемой для геологических исследований точностью. В качестве образцов сравнения можно использовать как чистые оксиды, так и минералы простой стехиометрии. Для градуировки методики применялись природные минералы, состав которых аттестован в Институте геологии геофизики и минералогии СО РАН, г.Новосибирск: альбит (NaK_α), ор-

токлаз (KK_2), диопсид (SiK_2 , CaK_2), пироп (AlK_2), барит (SK_2) и хлорапатит (ClK_2). Сера в лазуритах находится в различных валентных состояниях, но из-за недостатка аналитических данных для калибровки методики определения форм вхождения серы определялась только общая сера, которая пересчитывалась на сульфатную.

Оценки метрологических характеристик методики проведены согласно требованиям НСАМ на 12 образцах, включая лазуриты, содалиты и гаюины, проверенные на гомогенность. Анализировались по три зерна каждого образца в 12-15 точках. Воспроизводимость определений

рассчитывалась по интервалам содержаний. Результаты приведены в табл. 1. Сопоставление относительных стандартных отклонений (S_r), характеризующих воспроизводимость методики, с допустимыми ($s_{\text{доп}}$) показывает, что для всех определяемых элементов воспроизводимость измерений удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко II категории количественных определений. Значения предела обнаружения C_{min} для примесного компонента K_2O , установленное по критерию Кайзера с 95 %-ой доверительной вероятностью, вполне удовлетворительно для решения минералогических задач.

Таблица 1

Метрологические характеристики методики

Интервал содержания, мас. %	SiO_2		Al_2O_3		CaO		Na_2O		K_2O		SO_3		Cl	
	$\sigma_{\text{доп}}$	S_r	$\sigma_{\text{доп}}$	S_r	$\sigma_{\text{доп}}$	S_r	$\sigma_{\text{доп}}$	S_r	$\sigma_{\text{доп}}$	S_r	$\sigma_{\text{доп}}$	S_r	$\sigma_{\text{доп}}$	S_r
30-39,99	1,3	1,3												
20-29,99			2,8	1,1			2,1	1,8						
10-19,99					5,0	2,4	3,5	2,2			1,5	1,5		1,8
5 - 9,99					6,5	3,5								2,7
1- 4,99									9,0	3,7				
0,5-0,99														6,2
0,2-0,49									16,0	7,0				8,0
0,1-0,199									30,0	18,0				
C_{min} , %									0,05					

Примечание. S_r - относительные стандартные отклонения, характеризующие воспроизводимость методики, $\sigma_{\text{доп}}$ - допустимые стандартные отклонения для II категории количественных определений.

Оценка правильности результатов анализа лазуритов затруднена отсутствием образцов сравнения адекватного состава, нестехиометричностью минералов, малыми размерами их выделений, а также наличием сульфидной и сульфатной серы. Контроль правильности определений осуществлялся путем сопоставления данных, полученных для гаюина из Сакрофано (Италия) на микроанализаторе Superprobe-733 (Институт геохимии СО РАН), и SX-50 (University of Roma "Sapienza"). Химический состав двух лазуритов из Прибайкалья был определен из раствора, (анализируемый материал сплавлялся со смесью буры и соды в соотношении 1:2), с помощью комплекса химических методов: кремнекислота – спектрофотометрическим методом, алюминий и кальций – методом атомно-абсорбционной спектроскопии, натрий и калий – методом фотометрии пламени, углекислота и хлор – титриметрическим, вода и сера – гравиметрическим. Сульфатная сера определена с помощью кислотного разложения, сульфидная – по разности общей и сульфатной серы. Из результатов,

представленных в табл.2, видно, что расхождения между данными лежат в пределах доверительных интервалов, характеризующих воспроизводимость определений РСМА.

Оценки метрологических характеристик показали, что методика удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко II категории количественных определений, т. е. позволяет получать аналитическую информацию о полиморфах лазуритов с достаточной для решения минералогических и кристаллохимических задач точностью.

Практическое применение методики.

Разработанная методика позволила изучить химический состав лазуритов различных месторождений Прибайкалья, а также месторождений Памира и Чили и выявить различия между ними. Кроме того, с помощью этой методики в лазурит-содержащих породах Прибайкалья были обнаружены и исследованы химические аналоги лазурита, новые канкринитоподобные минералы тункит и быстрил.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 01-05-97234 и № 01-05-64604.

Таблица 2

Сопоставление результатов анализа минералов группы содалита по предложенной методике (JCXA-733) с данными электронно-зондового микроанализа (SX-50) и химических методов (Химич.)

Оксид	Концентрация, % мас.					
	Гаюин		Синий лазурит		Голубой лазурит	
	JCXA-733	SX-50	JCXA-733	Химич.	JCXA-733	Химич.
SiO ₂	30,31±0,35	29,98±0,35	33,38±0,39	33,12	33,34±0,40	33,57
Al ₂ O ₃	27,35±0,32	27,41±0,22	27,60±0,35	27,25	27,36±0,30	27,24
CaO	11,51±0,22	11,43±0,12	7,00±0,23	7,00	6,95±0,20	7,01
Na ₂ O	11,93±0,36	11,72±0,53	18,30±0,38	18,47	18,30±0,31	18,05
K ₂ O	4,46±0,18	4,37±0,48	0,05±0,01	Н.о.	Н.о.	0,03
SO ₃	13,58±0,48	14,15±0,68	13,94±0,52	11,69	13,20±0,40	13,14
S	Н.о.	Н.о.		1,36		0,22
Cl	0,05±0,01	0,07	0,28±0,07	0,35	0,40±0,05	0,35
H ₂ O	-	-		1,52		0,58
Сумма	99,33	99,13	101,07	101,45	99,51	100,36

Примечание. Доверительный интервал рассчитан с 95 %-ой вероятностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.Г. Лазуриды СССР / В.Г.Иванов, А.Н.Сапожников. Новосибирск: Наука СО, 1985. 171 с.
2. Taylor D. The sodalite group of minerals // Contrib. Miner. Petrol. 1967. №16. P.172-188.
3. Burrigato F. The sodalite group minerals in volcanic areas of Latium / F.Burrigato, A.Maras, A.Rossi // N.Jb.Miner. Mh. 1982. V.10. P.433-445.
4. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г.В.Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.
5. Канакин С.В. Программное обеспечение электронно-зондовых микроанализаторов MAP-3 и MAP-4 для IBM PC / С.В.Канакин, Н.С.Карманов // Тез. докл. III Всерос. и VI Сибирской конф. по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, 1998. С.67.
6. Маликов Ю. И. Подготовка препаратов для анализа на микрозонде: Методические рекомендации. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1983. 36 с.
7. Bocker J. Bremsstrahlunguntergrund massiver Proben bei der Elektronenstrahlmikroanalyse / J.Bocker, Th.Hehenkamp // Microchim. Acta. 1977. Suppl. 7. S.209-230.
8. Павлова Л.А. Оценка качества стандартных образцов предприятий, традиционно используемых при электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе / Л.А.Павлова, Л.Ф.Суворова, О.Ю.Белозерова, С.М.Павлов // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, №1. С.71-76.
9. Pouchou J.L. A new model for quantitative X-Ray microanalysis. Part 1. Applications to the analysis of homogeneous samples / J.L. Pouchou, F. Pichoir // Rech. Aerospat. 1984. V. 3. P. 13-38.
10. Маренков О.С. Таблицы полных массовых коэффициентов ослабления характеристического рентгеновского излучения / О.С.Маренков, Б.Г.Комков; Под ред. Н.И.Комяка. Л.: НПО 'Буревестник", 1978. 273 с.

* * * * *

TECHNIQUE OF QUANTITATIVE ELECTRON PROBE X-RAY MICROANALYSIS OF LAZURITES L.F.Suvorova, A.N.Sapozhnikov, Yu.D.Bobrov

The technique of quantitative electron probe X-ray microanalysis has been developed to analyze sodalite group minerals. These minerals are destroyed under electron beam. The optimum conditions of analytical signal production and registration were determined to minimize the temperature influence of electron beam on minerals. The technique developed for reliability and precision satisfies the requirements to quantitative determinations, which allows the accuracy of determination chemical composition of lazurite minerals to be raised for mineralogical and crystallochemical investigation.